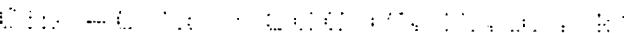


NONIONIC POLYMER SURFACTANT, ITS PRODUCTION AND ITS PIGMENT DISPERSED MATERIAL

Patent number: JP10030010 (A)
Publication date: 1998-02-03
Inventor(s): KURIHASHI TORU; YAMAGUCHI TAKEO; KAWASHIMA YOSHINORI
Applicant(s): TOYO INK MFG CO
Classification:
- **international:** C08F220/18; C08F2/00; C08F220/28; C08F290/06; C09C3/10; C09D17/00; C08F220/00; C08F2/00; C08F290/00; C09C3/10; C09D17/00; (IPC1-7): C08F220/18; C08F2/00; C08F220/28; C08F290/06; C09C3/10; C09D17/00
- **european:**
Application number: JP19960184322 19960715
Priority number(s): JP19960184322 19960715

Abstract of JP 10030010 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject surfactant having high surface activity and exhibiting pigment dispensability on the absence of a solvent by copolymerizing an acrylate having an alkyl group with an acrylate containing polyethylene glycol chain. **SOLUTION:** The objective surfactant having a number-average molecular weight of 10,000-2,000,000 is produced from (A) 70-10wt.% of a monomer of the formula I (R<1> is H or CH₃; R₂ is a 4-22C alkyl), (B) 30-90wt.% of a monomer of the formula II (R<3> is H or a 1-4C alkyl; (n) is an integer of 1-3; (m) is an integer of 4-25) and (C) 0-50wt.% of a polymerizable vinyl monomer other than the components A and B by charging the above monomers first in an amount corresponding to 20-80% of the total monomers to be used in the final product, charging the remaining part of monomers when the conversion to copolymer reaches 5-50% and carrying out the copolymerization in a manner to satisfy either one of the conditions comprising (I) K₁ &ne K₂ wherein K₁ is the ratio of (component A/component B) at the first charging step and K₂ is the above ratio at the additional charging step, (ii) the amount of the component B charged in the first charging step is zero and (iii) the amount of the component B charged in the additional charging step is zero.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-30010

(43)公開日 平成10年(1998)2月3日

(51)Int.Cl. ⁶ C 0 8 F 220/18 2/00 220/28 290/06 C 0 9 C 3/10	識別記号 C 0 8 F 220/18 2/00 220/28 290/06 C 0 9 C 3/10	府内整理番号 F 1 C 0 8 F 220/18 2/00 220/28 290/06 C 0 9 C 3/10	技術表示箇所 A
--	--	---	-------------

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

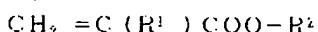
(21)出願番号 特願平8-184322	(71)出願人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22)出願日 平成8年(1996)7月15日	(72)発明者 栗橋 透 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
	(72)発明者 山口 岳男 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
	(72)発明者 川島 美紀 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 ノニオン系高分子界面活性剤、その製造方法、及びその顔料分散体

(57)【要約】 (修正有)

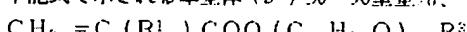
【課題】高い界面活性能を有する、即ち高い顔料分散性を有しながら、液状であるノニオン系液状高分子顔料分散体を提供する。

【解決手段】下記式で示される単量体(A)70~10重量%、



(式中、R¹は水素原子またはCH₃、R²は炭素数4~22のアルキル基をそれぞれ表す。)

下記式で示される単量体(B)30~90重量%、

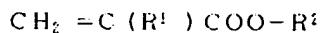


(式中、R¹は水素原子またはCH₃、R³は水素原子または炭素数1~4のアルキル基、nは1~3の整数、mは4~25の整数をそれぞれ表す。)および、上記(A)

(B)以外の重合性ビニル単量体(C)0~50重量%を、最終的に用いる全単量体の20~80重量%を初期仕込量とし、共重合体転換率5~50%の時に単量体残量を追加することを特徴とする数平均分子量が10,000~2,000,000であるノニオン系高分子界面活性剤の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式で示される単量体(A) 70~10重量%、



(式中、R¹は水素原子またはCH₃、R²は炭素数4~22のアルキル基をそれぞれ表す。)

下記式で示される単量体(B) 30~90重量%、



(式中、R¹は水素原子またはCH₃、R³は水素原子または炭素数1~4のアルキル基、nは1~3の整数、mは4~25の整数をそれぞれ表す。) および、上記(A)

(B) 以外の重合性ビニル単量体(C) 0~50重量%を、最終的に用いる全単量体の20~80重量%を初期仕込量とし、共重合体転換率5~50%の時に単量体残量を追加し、かつ、下記条件(i)ないし(iii)の何れかを満足するように共重合することを特徴とする数平均分子量が10,000~2,000,000であるノニオン系高分子界面活性剤の製造方法。

(i) 初期仕込量における単量体(A)量/初期仕込量における単量体(B)量=k₁、追加分における単量体(A)量/追加分における単量体(B)量=k₂とするときk₁≠k₂である。

(ii) 初期仕込み量単量体(B)が0である。

(iii) 追加分における単量体(B)量が0である。

【請求項2】請求項1記載の製造方法にて製造したノニオン系高分子界面活性剤。

【請求項3】50°Cにおける粘度が500~100,000cpsである請求項1記載のノニオン系液状高分子界面活性剤。

【請求項4】請求項2または3記載の高分子界面活性剤に顔料を分散させてなる顔料分散体。

【請求項5】実質的に無溶剤である請求項4記載の液状顔料分散体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、主にノニオン系高分子界面活性剤、乳化剤、洗浄剤、柔軟仕上げ剤、帯電防止剤、可溶化剤、相溶化剤、潤滑剤、若しくは顔料分散剤、さらには水系・有機溶剤系・無溶剤系顔料分散体および焼き付け塗料用顔料分散体の、それぞれの主剤もしくは助剤として利用することを目的とする。

【0002】

【従来の技術】界面活性剤は、インキ、塗料、粘着剤等において、顔料、カーボンブラックなど、構成する樹脂に対して不溶性物質を混合させるために用いられる物である。近年、インキ、塗料等の脱有機溶媒化が進められている。この流れの中で、有機溶媒の代わりに水を溶媒に用いた製品の開発が進められている。水性インキ・塗料において界面活性剤の役割は重要である。従来、界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系界面活性剤等が使用してきた。しかしながら、従来用

いられてきた界面活性剤では、主に低分子量の界面活性剤を用いていたため、インキ、塗料、粘着剤等にした場合、印刷後、若しくは塗工後の製品の物性に悪影響を及ぼすことが多かった。インキ、塗料用途としては、硬化後の硬度が低下する。また、低分子界面活性であるが故に、硬化後の耐水性が悪化するなどの特性があった。とくに、水性塗料用途に用いた場合、この問題は顕著な問題であり、高分子界面活性剤の研究が盛んに行われている。たとえば、ポリエチレングリコール系界面活性剤としては、特開平1-171628号公報、特開平5-103969号公報がある。しかしながら、実際の用途に展開した場合、十分に実用化できるだけの性能はもっていなかった。

【0003】具体的には、特開平1-171628号公報の高分子界面活性剤は、充分な界面活性剤としての能力を持っていなかった。また、特開平5-103969号公報の高分子界面活性剤は、親水性-疎水性のバランスを取るために、イオン性モノマーを共重合させていた。このため、界面活性能は優れているが、液状の顔料分散体として利用した場合、少量のイオン性モノマー添加で分散体の粘度が増加して好ましくなかった。さらに、耐水性も著しく低下した。即ち、ポリエチレングリコール部分は、空気中で加熱、焼き付けした場合に容易に分解されてしまうため、焼き付け硬化後の塗膜物性として、大きな耐水性能の低下がない。しかし、イオン性モノマーを用いた場合には、焼き付け硬化後の耐水性を低下させていた。また、これらのイオン性モノマーの中には特有の臭気をもつものもあり、実用化の際の大きな問題となっていた。

【0004】また、顔料分散体として従来は、樹脂に顔料を分散させたマスター・バッジ、もしくは溶剤に顔料を分散させたリキッド・カラーが用いられている。しかしながら、例えば塗料用樹脂等にマスター・バッジ分散体を利用しようとした場合、マスター・バッジの樹脂と塗料用の樹脂との相溶性の問題によって用途が限定されていた。また、リキッド・カラー分散体にしても、同様に溶剤同士の相溶性のため使用できる塗料系が限定されていた。また、無溶剤型液状高分子界面活性剤、無溶剤型液状高分子顔料分散剤、もしくは無溶剤型液状高分子顔料分散体は従来知られていなかった。

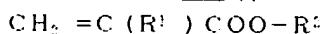
【0005】

【発明者が解決しようとする課題】本発明は、上記界面活性剤が有している問題を解決する優れた特性の高分子界面活性剤である。すなわち、高分子界面活性剤であるために、低分子のために生ずる数々の問題を解決しようとするものである。さらに、親水部と疎水部の重合鎖をモノマーを後添加する事でブロック的に反応させ、高い界面活性能を発揮させようとするものである。すなわち、共重合体の一次構造を制御することで、共重合体連鎖を親水部を多く含む部分と、疎水部を多く含む部分を作ることで、巨大な界面活性剤的な作用を持たせようとするものである。この方法により、ラジカル重合におい

て安価に上記界面活性剤を提供できるようになった。

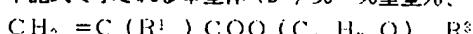
【0006】さらに、低粘度のノニオン系高分子界面活性剤であるため使用する溶剤を減らすことができるだけではなく、上記の重合連鎖に偏りの見られる共重合体の場合、無溶剤状態において、親水部と疎水部が分離して存在することを明らかにし、無溶剤状態での顔料分散性に有効なことを見いだし本発明に至った。

【0007】すなわち、本発明は、下記式で示される单量体(A) 70~10重量%、



(式中、R¹は水素原子またはCH₃、R²は炭素数4~22のアルキル基をそれぞれ表す。)

下記式で示される单量体(B) 30~90重量%、



(式中、R¹は水素原子またはCH₃、R³は水素原子または炭素数1~4のアルキル基、nは1~3の整数、mは4~25の整数をそれぞれ表す。) および、上記(A)、(B)以外の重合性ビニル单量体(C) 0~50重量%を、最終的に用いる全单量体の20~80重量%を初期仕込量とし、共重合体転換率5~50%の時に单量体残量を追加し、かつ、下記条件(i)ないし(iii)の何れかを満足するように共重合することを特徴とする数平均分子量が10,000~2,000,000であるノニオン系高分子界面活性剤の製造方法。

(i) 初期仕込量における单量体(A)量/初期仕込量における单量体(B)量=k₁、追加分における单量体(A)量/追加分における单量体(B)量=k₂とするときk₁≠k₂である。

(ii) 初期仕込み量单量体(B)が0である。

(iii) 追加分における单量体(B)量が0である。

【0008】さらに、上記高分子界面活性剤に顔料を分散させてなる顔料分散体に関する、さらに、実質的に無溶剤である上記液状顔料分散体に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明における高分子界面活性剤とは、疎水性基としてアルキル基を有するアクリレート、および、親水性基であるポリエチレングリコール鎖を有しているアクリレート、および必要に応じてその他の重合性单量体を共重合せしたものである。

【0010】本発明において用いられる单量体(A)としては、炭素数が4から22までのアルキル基を有するものであり、中でも炭素数8~20のアルキル基を有するアクリレートまたは対応するメタクリレートが好ましい。このとき、炭素数が4より小さい場合、さらには8より小さい場合には、疎水性基としての効果を十分に発揮することが出来ない。また、炭素数が22より大きい場合、さらには炭素数が20より大きい場合には、重合度が上がりにくい上、50°Cでは固体であるため通常の温度では疎水鎖が固体化してしまうため、十分な界面活性剤としての効果を発揮することが出来ない。

【0011】具体的な例を挙げれば、例えば2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ベンチル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ペントデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ノナデシル(メタ)アクリレート、イコシル(メタ)アクリレート、ヘニイコシル(メタ)アクリレート、ドコシル(メタ)アクリレート等の炭素数4~22のアルキル(メタ)アクリレートがある。

【0012】本発明において用いられる单量体(B)としては、ポリエチレングリコール基の繰り返し単位が4から25までのポリエチレングリコール基を有するものである。望ましくは、繰り返し数6から22までのポリエチレングリコール基を有するものである。このとき、繰り返し数が4より小さい場合には、親水基としての効果を十分に発揮することが出来ない。又繰り返し数が26より大きい場合には、通常の温度において親水鎖が固体化してしまうため、十分な効果を発揮することが出来ない。

【0013】具体的な例を挙げれば、例えば、テトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、プロポキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、n-ブトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、n-ペンタキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、プロポキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、n-ブトキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、n-ペンタキシテラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、n-ブンタキシテラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなどがある。

【0014】また、单量体(A)の組成比は全体の重量に対して70~10重量%、さらに好ましくは40~20重量%である。さらに单量体(B)の組成比は全体の重量に対して30~90重量%、さらに好ましくは、55~80重量%である。これらの組成は、親水性と疎水性のバランスに関わるため、この範囲以外では親水疎水のバランスがとれず界面活性剤としての能力が発揮できない。

【0015】本発明において用いられる单量体(C)とし

ては、特に限定はない。具体的には、界面活性剤としての効果の調整、若しくは、インキ、塗料、乳化剤その他の用途に適応させる目的で添加する単量体である。添加する単量体に特に限定はない。例えば、硬化後の耐熱性を向上させるためにスチレン誘導体を共重合させる。もしくは、反応性をもたせるために官能基をもった単量体、例えば、グリジルアクリレートを共重合させる等の応用が考えられる。

【0016】本発明において用いられるモノマーの後添加は、共重合体の一次構造の勾配を付けるために用いる手法である。この方法は、本発明における界面活性剤を共重合させる際、単量体(A) または(B) を、最終的に用いる単量体量の一部を初めから仕込み、反応を開始させる。その後、残りの単量体を、初めの仕込み比と異なる比率で、共重合体転換率5～50% の時に添加する。こうすることで、ラジカル重合において、共重合体の一次構造の勾配を付けることが可能になり、得られる界面活性剤の性能が向上する。

【0017】分割して仕込むことが出来る単量体は、単量体(A) または(B) もどちらでも構わない。また、混合体でもかまわない。初めに仕込む単量体量は、最終的に仕込む単量体量の20～80重量% が好ましく、更に好ましくは40～60重量% である。後添加単量体量の比率は上記の範囲を超えると、好ましい勾配を付けることが難しく良好な界面活性剤としての性能を出すことが難しい。

【0018】単量体を反応中に添加する時期としては、反応中の単量体から共重合体への転換率が5%～50%、更に好ましくは10～40% の時に添加することが好ましい。上記の範囲を超えると、好ましい勾配を付けることが難しく良好な界面活性剤としての性能を出すことが難しい。また、添加する単量体は、初期仕込み分と合わせて、二段階で添加することもできるし、数段階に分けて添加することもできる。

【0019】反応系中の共重合体の転換率を計測する手段としては特に限定はない。例えば、ゲル浸透クロマトグラフ、液体クロマトグラフ、ガスクロマトグラフ、核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、紫外吸収スペクトル、屈折率等が挙げられる。

【0020】さらに、仕込む単量体の組成としては、初期仕込み量における単量体(A) 量/ 初期仕込み量における単量体(B) 量=K₁ と追加分における単量体(A) 量/ 追加分における単量体(B) 量=K₂ が異なるか、もしくは初期仕込み量における単量体(B) が0であるか、追加分における単量体(B) が0である。好ましくは、K₁とK₂の和が2.1以上である。さらに好ましくは、2.5以上である。

【0021】本発明の高分子界面活性剤は、開始剤の配合量を調節することにより、GPC (ゲル透過クロマトグラフ) で測定した数平均分子量 (ポリスチレン換算) の値が10,000～2,000,000、好ましくは、10,000～1,500,000 の範囲になるように合成される。数平均分子量が1

0,000より小さくなると、高分子界面活性剤としての効果が薄く、また、数平均分子量が150,000、特に2,000,000より大きくなると、分散性が悪化する。さらに、無溶剤液状の分散体とする場合には、数平均分子量が150,000、特に200,000より大きくなると液状としての要件を満たさなくなるため用いることは困難である。

【0022】また、無溶剤型顔料分散体として用いる場合には、樹脂の粘度は50°Cにおいて500～100,000cpsであることが好ましく、更に好ましくは500～50,000cpsである。粘度がこれ以上の場合には、液状の樹脂として利用することは出来ない。

【0023】本発明で使用される高分子界面活性剤は、既知ラジカル重合開始剤により、ラジカル重合の溶液法または分散法により製造することができる。用いられるラジカル重合開始剤として、特に限定はないが、例えば、過酸化ベンゾイル、t-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、過酸化ラウロイル等の過酸化物系、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンニトリル等のアゾ系開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸系開始剤などを使用できる。斯るラジカル重合開始剤の配合量は、全単量体配合量に対し、0.01～5重量% が好ましく、さらに好ましくは0.1～3重量% である。

【0024】本発明において用いられる重合溶媒としては、ラジカル重合が可能な溶媒であれば特に限定はない。例えば、メタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールといったアルコール類、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンといった炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルといったエステル系溶剤、アセトン、2-ブタノンといったケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、エチルエーテルといったエーテル系溶剤、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブといったセロソルブ系溶剤、メチルカルビトール、エチルカルビトールといったカルビトール系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレンといった芳香族系溶剤等があげられる。

【0025】本発明における界面活性剤は、溶液もしくは懸濁液として、また溶媒を除いた界面活性剤単体でも使用可能である。溶剤を除く方法としては、特に限定はない。例示すれば、溶剤を留去する、もしくは貧溶媒を添加し沈殿を生成させる等の方法がある。

【0026】本発明における界面活性剤は液状の高分子界面活性剤であるため、実質的に無溶剤の液状高分子界面活性剤、顔料分散剤として利用することもできる。得られた実質的に無溶剤である界面活性剤の粘度は、レオメーター (動的粘弹性測定装置) で測定した50°Cにおける粘度が500～100,000cpsであることが好ましく、更に好ましくは800～50,000cps である。この粘度範囲が、無溶剤の顔料分散体とした場合、良好な分散性を保持しつつ取り扱いも容易である。

【0027】本発明における界面活性剤を顔料分散剤として利用した場合、用いることができる分散媒は、水系、有機溶剤系の双方に利用することができる。この分散媒には、特に限定はない。さらには、分散媒を用いない、実質的に無溶剤の系でも使用することができる。

【0028】本発明において、分散体として用いられる顔料としては特に限定はない。例えばフタロシアニン系、アゾ系、キナクリドン系、レーキ系、ベンズイミダゾロン系、アントラキノン系、ジオキサジン系、インジゴ系、チオインジゴ系、ペリレン系、ペリノン系、ジケトビロビロール系、アンスロン系、イソインドリノン系、ニトロ系、ニトロソ系、アンスラキノン系、フランスロン系、キノフタロン系、ビランスロン系、インダンスロン系といった有機系顔料、酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ、酸化亜鉛、インジウム、ITO、硫酸バリウムといった無機系顔料があげられる。

【0029】顔料分散の方法は、特に限定はない。例えば、振とう型分散機、サンドミル、ボールミル、ディスパー、ホモジナイザー、三木ロール、二木ロール、ニードラー等があげられる。

【0030】本発明における分散体を用いることができるバインダーに特に限定はない。例えば、水系、有機溶媒系の双方で用いることができる。さらに実質的に無溶剤の系でも使用することができる。特に、無溶剤液状分散体とした場合には、溶剤を含まないため、分散可能な樹脂が使用できる範囲が大変広くなる。例えば、アクリル系、アクリル系、エボキシ系、ウレタン系、スチレン系、エステル系、アルキッド系樹脂等に幅広く用いることができる。

【0031】本発明における分散体を用いる用途としては、特に限定はない。例えば、塗料、インキ等の被膜形成材料用、または、接着剤、粘着剤、充填剤、成形材料、表面改質材料用の顔料分散体として利用することができる。この中で塗料、さらに焼き付け用塗料用の顔料分散体として利用した場合には、親水部であるエチレングリコール部の熱分解によって、焼き付け後の塗料の耐水性が向上するため特に好ましい。

【0032】

【実施例】以下、実施例によりさらに詳細に本発明を説明する。なお、本発明は下記実施例にのみ限定されるものではない。

【0033】以下の実施例に用いた測定機等は、下記のものである。分子量の測定は、ゲル透過クロマトグラフ(GPC)を用いた。(東ソー SC-8020/TSKgel GMR-HIR-N*3、テトラヒドロフラン溶出液)さらに、分子量はボリスチレン標準換算での値を用いた。粘度は、レオメータ(レオメトリックス社 RFS-11)を用いて50°Cにおける粘度を測定した。

【0034】以下、実施例にある略語は以下に示す。

PEGMA メトキシポリエチレングリコールメタクリレ

ート($n=9$) 新中村化学製M-90G

LMA ラウリルメタクリレート

PEG4MA メトキシポリエチレングリコールメタクリレート($n=4$) 新中村化学製M-40G

OMA オクチルメタクリレート

St スチレンモノマー

顔料青 LIONOL BULE FG7330 東洋インキ製造製

顔料赤 HUSTAPERM PINK E ヘキスト製

【0035】実施例

実施例1 ~ 14

搅拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500 ml四つ口丸底フラスコに、单量体(A)、单量体(B)、及び单量体(C)を、表1に示した組成になるように秤量し、先仕込み分の单量体をフラスコに入れ、後添加する单量体を滴下漏斗に入れた。フラスコにアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤(全モノマー仕込み量に対し1重量%)とし、イソプロパノール(IPA)溶媒中(モノマー仕込み時の濃度:30重量%)で、還流させた。共重合体への転換率は、ゲル浸透クロマトグラフの示差屈折計による共重合体と单量体のピークの面積比から求めた。転換率30%の時に滴下漏斗から残りの单量体を滴下し、その後5時間還流させたところ粘稠な樹脂溶液となった。得られた樹脂溶液を氷冷しながら静置したところ、二層に分離した。上層を除去した後、石油エーテルで下層を洗浄し、真空乾燥器で12時間乾燥後、高分子界面活性剤を得た。得られた液状樹脂のGPCによるスチレン換算の数平均分子量(M_n)および、50°Cにおける粘度を測定した。これらの測定結果を表1に示した。

【0036】比較例

比較例1

搅拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500 ml四つ口丸底フラスコに、单量体(A)、单量体(B)、及び单量体(C)を、表1に示した組成で配合し、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤(全モノマー仕込み量に対し1重量%)とし、イソプロパノール(IPA)溶媒中(モノマー仕込み時の濃度:30重量%)で、5時間還流させたところ粘稠な樹脂溶液となった。得られた樹脂溶液を氷冷しながら静置したところ、二層に分離した。上層を除去した後、石油エーテルで下層を洗浄し、真空乾燥器で12時間乾燥後、高分子界面活性剤を得た。得られた液状樹脂のGPCによるスチレン換算の数平均分子量(M_n)および、50°Cにおける粘度を測定した。これらの測定結果を表1に併せて示した。

【0037】比較例2

搅はん機、温度計、還流コンデンサ、滴下ロート及び窒素ガス導入管をつけた3リットルのフラスコにメタノール670g、水103gを仕込み窒素ガスを導入しながら、70°Cでメトキシポリエチレングリコールメタクリレート

(PEG9MA) 200g、アクリル酸50g、アクリル酸ブチル200g、アクリル酸メチル750gのモノマー混合物を滴下して、アソビス(2-メチルプロパンアミジン)塩酸塩(和光純薬製V-50)2.75gを用いて重合を行った。得られ

表1

た重合体を石油エーテルで再沈殿法により精製し、真空乾燥器で12時間乾燥後、高分子界面活性剤を得た。この測定結果も表1に併せて示した。

【0038】

No	(B)/(A)/(C)	(B):(A):(C)	添加单量体	Mn(*10 ⁴)	(cps)
実施例1	PEG9MA/LMA/--	85:15:0	(A) 50	1.0	17800
実施例2	PEG9MA/LMA/--	80:20:0	(A) 50	1.1	17300
実施例3	PEG9MA/LMA/--	75:25:0	(A)/(B)=40/60	1.2	16800
実施例4	PEG9MA/LMA/--	70:30:0	(B) 50	1.1	16300
実施例5	PEG9MA/LMA/--	65:35:0	(B) 50	1.0	17100
実施例6	PEG9MA/LMA/--	60:40:0	(A)/(B)=60/40	1.1	18000
実施例7	PEG4MA/LMA/--	85:15:0	(A) 40	1.0	68000
実施例8	PEG4MA/LMA/--	80:20:0	(A) 40	1.1	82000
実施例9	PEG4MA/LMA/--	75:25:0	(A) 60	1.2	86000
実施例10	PEG9MA/OMA/--	70:30:0	(A)/(B)=60/40	1.1	62000
実施例11	PEG9MA/OMA/--	65:35:0	(B) 40	1.0	72000
実施例12	PEG9MA/OMA/--	60:40:0	(A)/(B)=40/60	1.1	81000
実施例13	PEG9MA/LMA/ST	65:25:10	(B) 60	1.0	65000
実施例14	PEG9MA/LMA/ST	65:20:15	(A)/(B)=60/40	1.0	96000
比較例1	PEG9MA/LMA/ST	70:30:0	後添加無し	1.0	27000
比較例2	比較例製造法に示した。			11.0	固体

添加单量体は、後から添加した单量体の種類を示した。また記載の数値は、比率(%)を示し、最終的に使用した单量体と後から添加した单量体の比率(%)である。

【0039】顔料分散性試験

顔料分散性試験は、以下の方法によって行った。

【0040】水系分散体の製造実施例

70mlマヨネーズ瓶に、実施例により合成した高分子界面

活性剤1g、ガラスビーズ15g、水20mol、顔料4g、シリコン系消泡剤0.1gをいれ、レッドデビルズ振とう搅拌機にて2時間搅拌を行った。その後、PETフィルム上にバーコータNo.3にて塗布し、乾燥後目視にて分散具合を比較した。

【0041】

表2

No.	活性剤	顔料	分散結果
実施例15	実施例1	青	◎
実施例16	実施例2	青	◎
実施例17	実施例3	青	◎
実施例18	実施例4	青	◎
実施例19	実施例5	青	◎
実施例20	実施例6	青	◎
実施例21	実施例7	青	◎
実施例22	実施例8	青	◎
実施例23	実施例9	青	◎
実施例24	実施例10	青	◎
実施例25	実施例11	青	◎
実施例26	実施例12	青	◎
実施例27	実施例13	青	◎
実施例28	実施例14	青	◎

実施例29	実施例1	赤	○
実施例30	実施例2	赤	○
実施例31	実施例3	赤	○
実施例32	実施例4	赤	○
実施例33	実施例5	赤	○
実施例34	実施例6	赤	○
実施例35	実施例7	赤	○
実施例36	実施例8	赤	○
実施例37	実施例9	赤	○
実施例38	実施例10	赤	○
実施例40	実施例12	赤	○
実施例41	実施例13	赤	○
実施例42	実施例14	赤	○
比較例3	比較例1	青	×
比較例4	比較例2	青	×
比較例5	比較例1	赤	×
比較例6	比較例2	赤	×

◎優、○良、△可、×不可

【0042】無溶剤分散体の製造実施例

顔料20g、実施例により合成した高分子界面活性剤20gを混合し、3本ロールにて1回バスで練り、得られた顔

料分散体をグラインドゲージにて分散具合を確認した。

【0043】

表3

No.	活性剤	顔料	分散結果
実施例41	実施例1	青	○
実施例42	実施例2	青	○
実施例43	実施例3	青	○
実施例44	実施例4	青	○
実施例45	実施例5	青	○
実施例46	実施例6	青	○
実施例47	実施例7	青	○
実施例48	実施例8	青	○
実施例49	実施例9	青	○
実施例50	実施例10	青	○
実施例51	実施例11	青	○
実施例52	実施例12	青	○
実施例53	実施例13	青	○
実施例54	実施例14	青	○
比較例7	比較例1	青	×
比較例8	比較例2	青	×

◎優、○良、△可、×不可

【0044】

【発明の効果】本発明により、従来から用いられている高分子界面活性剤と比較して、高い界面活性剤をもつノニオン系液状高分子界面活性剤を提供することが可能に

なった。さらに、この界面活性剤は良好な顔料分散性を有しており、水系顔料分散剤、さらに液状である場合は液状であることから無溶剤型の顔料分散体として利用することも可能となった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C09D 17/00

識別記号 序内整理番号
F I
C09D 17/00

技術表示箇所